Duke Medical Library

Zahnsteinuntersuchungen im ultravioletten Licht.

1931

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde

einer

Hohen medizinischen Fakultät

an der

Friedrich-Alexanders-Universität

zu Erlangen

vorgelegt von

Josef Sack

pr. Zahnarzt aus Deggendorf

Kallmünz

Buchdruckerei von Michael Laßleben

1931

31e251

Zahnsteinuntersuchungen im ultravioletten Licht.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde

einer

Hohen medizinischen Fakultät

an der

Friedrich-Alexanders-Universität

zu Erlangen

vorgelegt von

Josef Sack

pr. Zahnarzt aus Deggendorf

Kallmünz

Buchdruckerei von Michael Laßleben

1931

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Friedrich Alexander Universität zu Erlangen.

Dekan: Herr Prof. Dr. Schübel.
Referent: Herr Priv. Doz. Dr. med. Dietel.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153709_0208

Bei Betrachtung der Mundhöhle von Hautkranken, im mit Nickelkobaltglas gefilterten Quarzlicht, das wir im weiteren Verlauf der Arbeit kurz mit U. V. Licht bezeichnen wollen, fielen am Weiß der Zähne rote bis orange-rote Fluoreszensen auf. Da diese Erscheinung erstmalig bei Luetikern beobachtet wurde, vermutete man zunächst Zusammenhänge mit der bei Syphilitikern angewandten Wismutbehandlung und fragte sich, ob das Leuchten nicht durch Wismutablagerung, wie wir sie ja auch im Wismutsaum, sei es in Form von Salzen oder direkt als Metall vorfinden, hervorgerufen werden könnte.

A. Heim konnte in seiner Arbeit (Zahnärztliche Rundschau 1930, Diss. Erlangen) nachweisen, daß das Leuchten mit Wismutbehandlung nicht im Zusammenhang steht, sondern eine Eigentümlichkeit des Zahnsteins bezw. der Zahnbeläge überhaupt darstellt.

Diese Fluoreszenz wurde auch bereits von Bommer (Dermatologische Wochenschrift 1926) am Zahnstein festgestellt. Diese Erscheinung zeigte sich hauptsächlich an den Belägen am Zahnhals. Ferner finden wir öfters rote Fluoreszenzen am Zungenrücken und zwar häufiger in seinem hinteren Abschnitt, während der vordere Teil der Zunge meist frei bleibt. Diese Erscheinungen an Zunge und Zähnen gehen nicht streng parallel. Es findet sich zwar häufig an beiden Stellen Fluoreszenz, jedoch besteht auch die Möglichkeit, daß wir dies Leuchten nur an den Zähnen oder nur an der Zunge vorfinden.

Es lag nun die Frage nahe, welche Substanzen es sind, die das Leuchten hervorrufen. Heim weist am Schluß seiner Arbeit darauf hin, daß die Fluoreszenz eventuell durch sog. Erdalkaliphosphore oder Luminophore (Leuchtscheine) hervorgerufen werden könnte. Es sind das Sulfide von Calcium, Strontium, Barium usw. sowie von Magnesium, die oft im Gemisch mit den betreffenden Oxyden und Polysulfiden vorkommen und meist die Fähigkeit der Fluoreszenz und Phosphoreszenz besitzen. So wurde daran starkes Leuchten in violetter, grünlicher und tiefblauer Farbe beobachtet. Es könnte also an die Möglichkeit gedacht werden, daß Schwefelwasserstoff, der sich in schlecht gepflegter Mundhöhle durch Fäulnis von Nahrungsmitteln bilden kann, mit den Metallionen Bindungen eingeht, um so Sulfide zu bilden. Andererseits ist aber zu bedenken, daß Sulfide sehr leicht löslich sind und schon die Zu-

sammensetzung des Speichels genügen würde, um sie in löslichen Zustand überzuführen. Ferner zeigen Luminophore, außer der Erscheinung der Fluoreszenz, auch die der Phosphoreszenz, also die Fähigkeit nach Bestrahlung weiter zu leuchten. Diese Eigenschaft konnte jedoch beim Zahnstein trotz genauester Beobachtung nicht festgestellt werden. Es mußte also daran gedacht werden, daß für das Leuchten doch wohl andere Stoffe verantwortlich gemacht werden müssen.

Wollen wir zunächst kurz auf den Zahnbelag als solchen eingehen. Wir unterscheiden dabei zwischen weichen und harten Belägen. Die weichen Beläge bestehen vornehmlich aus angeschwemmten Bestandteilen (Schleim, Speichelkörperchen, Bakterien, Nahrungsmittelteilchen und namentlich abgestoßene Epithelteilchen) der Mundflüssigkeit. Diese Beläge sammeln sich vor allem an mechanisch ruhigen Stellen, also an Stellen, die der natürlichen Reinigung durch Zunge, Lippe und Wange und die Kautätigkeit weniger ausgesetzt sind, d. i. im toten Winkel hinter den Schneidezähnen und wangenwärts an den oberen Molaren. Allmählich tritt dann durch Hinzutreten von Calziumphosphat und Calziumkarbonat und im geringen Grade auch von Magnesiumphosphat Verkalkung ein, sodaß sich harte Beläge, der sogen. Zahnstein, bilden.

Diese Inkrustierung geschieht durch Kalksalze, die im Speichel gelöst sind, aber ausfallen, wenn Kohlensäure abgespalten wird. Die Abspaltung ist verschieden nach Alter, Konstitution, und Art der Ernährung. Aus der Schnelligkeit der Ablagerung leitet sich die Härte und bis zu einem gewissen Grade auch die Farbe des Zahnsteins ab. So finden wir den weißen, bezw. weißlich gelben Zahnstein vorwiegend an den Stellen, an denen sich Speicheldrüsen in die Mundhöhle entleeren, also wie bereits erwähnt, an den Wangenflächen der oberen Moralen und lingual an den unteren Frontzähnen. Dieser Zahnstein, zeigt, frisch ausgeschieden, weißliche Farbe und besitzt da, wo er schnell abgelagert wird, sehr weiche Konsistenz, sodaß er sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken läßt. Bei langsamerer Ablagerung erreicht er eine derartige Härte, daß man ihn nur schwer mit dem Exkavator vom Zahne absprengen kann. Bei manchen Menschen wird der Zahnstein sehr langsam abgeschieden und findet sich dann gewöhnlich als dünne Lage am Zahnhals. In anderen Fällen wird Zahnstein außerordentlich rasch abgesetzt, sodaß bereits wenige Wochen nach einer Zahnreinigung wieder große Mengen von Zahnstein vorzufinden sind. So können vor allem bei vernachlässigter Mundpflege einzelne Zähne, ja sogar ganze Zahnreihen derart von Zahnstein eingebettet werden, daß

nur die Schneidekanten bezw. die Höcker sichtbar sind. Wie Miller berichtet, wurden sogar zuweilen kleinere Ersatzstücke im Munde gefunden, die so vollständig durch Zahnstein verdeckt waren, daß der Patient sich kaum mehr an ihre Existenz erinnern konnte.

Neben dieser Art von Zahnstein kennen wir noch eine zweite, die sich ringförmig unter dem Zahnfleischrand abgagert oder sich als mehr ausgebreitete drusige oder körnige Auflagerung an der Zahnwurzel findet und bis zur Wurzelspitze erstrecken kann. Dieser Zahnstein ist außerordentlich hart und von grünlicher, grünlich-schwarzer, grünlich-gelber oder gelbbrauner Farbe. Ob an seiner Bildung Speichel stärkeren Anteil hat, ist sehr zweifelhaft. Wahrscheinlicher ist, daß es sich hier um Niederschläge handelt aus Exsudaten, die Zahnfleisch und Wurzelhaut bei Reizzuständen bilden. Wir finden daher in der amerikanischen Literatur diese Art von Zahnstein unter dem Namen sanguinary calculus oder serumal deposits. Diesen Zahnstein sehen wir vor allem bei Alveolarpyorrhoe als subgingivale Auflagerung. Der Vollständigkeit halber seien hier noch einige Daten über die Ergebnisse von Zahnsteinuntersuchungen angegeben, die P. Kranz, aus seinen „Betrachtungen über den Zahnstein" entnommen sind.

Nr.	Menge g	Feuchtigk. V.H.	H_2O lösl. Subst. V.H.	H_2O unlösl. angan. Subst. V.H.	H_2O unlösl. an-org. Sub. Asche V.H	in 100 g Asche $Mg_3(Po_4)_2$ g V.H.	in 100 g Asche $Ca\,Co_3$ g V.H.	in 100 g Asche $Ca_3(Po_4)_2$ g V.H.
1	0,1635	4,85	5,50	12,41	77,24	0,60 (0,46)	7,19 (5,47)	92,17 (70,22)
2	0,2457	5,38	3,66	19,21	71,75	1,11 (0,79)	4,80 (3,44)	94,04 (67,47)
3	0,4180	22,55	4,25	12,56	60,64	3,88 (2,35)	4,65 (2,819)	91,12 (55,25)
4	0,1291	5,67	5,11	16,03	73,19	3,32 (2,42)	9,04 (6,61)	87,50 (64,04)
5	0,0970	5,68	5,36	14,22	74,74	0,27 (0,20)	15,61 (11,66)	84,03 (62,86)

Bei Nr. 1 handelt es sich um den gewöhnlichen, kompakten, elblich-weißen Zahnstein, der meist in großer Menge aufgelagert ist nd sich sehr leicht entfernen läßt.

Nr. 2 ist der dunkel pigmentierte Zahnstein, sehr spröde, an ielen Zähnen bis zur Wurzelspitze ringförmig aufgelagert, und ehr schwer entfernbar.

Bei Nr. 3 haben wir eine dicke z. T. sehr weiche weißlichelbe Ablagerung an allen Zähnen des Unterkiefers. Wir finden am Unterkiefer beginnende Alveolarpyorrhoe mit Taschenbildung.

Nr. 4 ist ein Fall von ausgedehnter Alveolarpyorrhoe. Hier ist er fast schwarze Zahnstein an allen Zähnen vorhanden, teils bis

zur Wurzelspitze, nicht subgingival sondern er hat das Zahnfleisch vollkommen verdrängt.

Nr. 5 ist ein weit fortgeschrittener Fall von Alveolarpyorrhoe an allen Zähnen. Oben und unten findet man ausgedehnte Taschenbildung und ausgedehnten Knochensubstanzverlust. Der grau-gelbe Zahnstein ist teils unter dem Zahnfleisch zu finden, teils hat er das Zahnfleisch sehr weit verdrängt.

Die organischen Bestandteile betragen demnach von 12,41 bis 19,21% gegen 60,64 bis 77,24% anorganische Substanzen.

Da nun die erwähnten anorganischen Bestandteile synthetisch hergestellt, bei Betrachtung im U. V. Licht keine Fluoreszenz-Erscheinungen zeigen, bezw. nur bei ganz genauer Betrachtung ein leichter wioletter Schimmer festgestellt werden konnte, was sich auch beim Mischen der einzelnen Komponenten nicht änderte, lag die Annahme nahe, daß das Leuchten durch organische Stoffe hervorgerufen werden könne.

Diese Vermutung wurde bestärkt durch die Tatsache, daß die Zahnbeläge, sowohl die weichen als auch die harten nach Erhitzen in Gebläsetemperatur, also bei ca. 2000° ihre Fähigkeit zu fluoreszieren verlieren. Die anorganischen Substanzen können sich dabei nur von Calciumcarbonat in Calciumoxyd umsetzen, während Calcium und Magnesiumphosphat bei dieser Temperatur beständig sind. Da nun Calciumphosphat allein keine Fluoreszenz zeigt, kann es bei dieser Umsetzung außer Acht gelassen werden.

Es wurde nun an die Möglichkeit gedacht, daß Mikroorganismen oder deren Zelleiber an der Fluoreszenz teilhaben, bezw. dieselbe hervorrufen könnten. Zu diesem Zwecke wurden nachfolgende Versuche angestellt.

Versuch I.

Der gesammelte Zahnstein wurde im Achatmörser feinstens zerrieben bis ein gelb-graues homogen aussehendes Pulver entstand. Eine Probemenge davon wurde im Reagenzglas im Trockenschrank eine Stunde auf 160° erhitzt. Nach Entnahme des Pulvers aus dem Trockenschrank war ein Geruch nach verbrannten organischen Stoffen wahrnehmbar. Der Farbton war von dem oben erwähnten gelb-grau in hellbraun übergegangen. Die Probe wurde nun im U. V. Licht betrachtet, wobei vollständiges Verschwinden der Fluoreszenz festgestellt wurde.

Versuch II.

Es wurde zugleich je eine Probe des zerriebenen Zahnsteins 7 Stunden auf 110—120° bezw. auf 80° erhitzt. Die

Untersuchung im U. V. Licht ergab ein Bestehenbleiben der Fluoreszenz im Vergleich zu dem nicht erhitzten Zahnstein jedoch war das Leuchten geringer. Geruch nach verbrannten organischen Substanzen konnte weder bei der auf 80° erhitzten Probe, noch bei der auf 110—120° erhitzten Probe festgestellt werden. Ebenso war eine Farbveränderung nicht zu beobachten.

Versuch III.

Eine Probe Zahnsteins wurde 3 Tage lang in 40%igen Alkohol gelegt. Die Fluoreszenz blieb voll und ganz erhalten, ja sie erschien sogar bei genauer Beobachtung leuchtender. Eine Fluoreszenz des Alkohols war nicht zu beobachten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Leuchten nicht durch lebende Organismen hervorgerufen werden kann, da Lebewesen bei 7 stündigem Erhitzen auf 80 bezw. 110—120° zweifellos absterben würden; desgleichen würden auch Mikroorganismen bei 3 tägigem Liegen in 40%igem Alkohol mit größter Wahrscheinlichkeit den Tod finden.

Durch diese Versuche war zwar erwiesen, daß das Leuchten nicht durch lebende Organismen hervorgerufen ist. Die Möglichkeit aber, daß die Fluoreszenzerscheinung durch die Zellhüllen hervorgerufen werden, bestand weiter. Es mußte daher versucht werden, Kulturen von den im Zahnstein vorkommenden Bakterien zu züchten. Dies wurde erreicht durch Aussäen von Zahnstein auf künstlichen Nährboden. Es konnten bereits am nächsten Tage reichlich Bakterienhaufen festgestellt werden, unter denen Staphylococcen die Hauptrolle spielten. Die Besichtigung im U. V. Licht ließ kein rotes Leuchten erkennen.

Daraus geht hervor, daß die normalerweise im Zahnstein vorkommenden Bakterien das Leuchten des Zahnsteins nicht hervorrufen können. Es sind allerdings von Frl. van Deventer gewisse Pilze gezüchtet worden, die rote Fluoreszenzen aufweisen; doch ist bei der Seltenheit dieser Mikroorganismen nicht anzunehmen, daß die rote Fluoreszenz des Zahnsteins durch sie verursacht wird.

Es wurde nun versucht den Zahnstein bezw. den fluoreszierenden Stoff im Zahnstein in Lösung zu bringen, um ihn spektroskopisch betrachten zu können. Bei dem Versuch der Lösung in Salzsäure zeigte sich denn auch sowohl Lösung des Zahnsteins, als auch Übergang des fluoreszierenden Stoffes in die Lösung. Für eine Betrachtung im Spektroskop war jedoch die Konzentration der Lösung zu gering, sodaß überhaupt keine Linien beobachtet werden konn-

ten. Eine Anreicherung durch Ausäthern aus neutralisierter Flüssigkeit war nicht möglich, da sich eine kolloidale Masse bildete, die rot fluoreszierte, das Filter aber nicht passierte. Der rein flüssige Teil, der durch das Filter ging, zeigte blaue Fluoreszenzen.

Hierauf wurde die rot fluoreszierende Lösung unter der gefilterten Quarzlampe betrachtet. Hiebei ließen sich Linien feststellen, die große Ähnlichkeit mit denen der Porphyrine aufwiesen.

In der Tat zeigen Porphyrine neben diesem spektroskopischen Verhalten auch rote Fluoreszenz, was die Wahrscheinlichkeit der Identität noch weiter verstärkte. In der Porphyrinliteratur lassen sich Arbeiten finden, in denen festgestellt wurde, daß im Zahnstein Porphyrin enthalten ist. So weist A.A. Hymans van den Bergh und Frl. ing. chem. A. J. Hyman (con. acad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. a d. 36 1927; Referat Chem. Zentr. Bl. 1928, 1) Koproporphyrin in der Materia alba, wie wir sie oft auf den Zähnen vorfinden, nach und spricht davon, daß die Kalksalze des Zahnsteins das Porphyrin adsorptiv festzuhalten vermögen. Über dasselbe Thema finden wir eine andere Abhandlung des gleichen Verfassers unter dem Titel „Studien über Porphyrine" in der Deutschen Medizinischen Wochenschrift 1928, Bd. II.

Zum Vergleich wurde nun der in Salzsäure gelöste Zahnstein mit einer Lösung von Koproporphyrintetramethylester, den Herr Geheimrat Fischer mir zu diesem Zwecke in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hat, wofür ihm bereits an dieser Stelle herzlichst gedankt sei, in Salzsäure betrachtet und dabei festgestellt, daß die Fluoreszenzspektren, soweit sich das mit dem Auge feststellen ließ, die gleichen Linien aufwiesen. Der Beweis der Identität der beiden Stoffe war damit allerdings nicht erbracht, wohl aber war bis zu einem gewissen Grade der Weg für weitere Untersuchungen vorgezeigt.

Wir wollen jedoch zunächst den uns jetzt interessierenden Stoff, das Porphyrin und vor allem das Koproporphyrin näher betrachten. Die literarischen Quellen liefert hier neben Günther und Schumm vor allem Hans Fischer in seinen Mitteilungen „Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine."

Beginnen wir mit dem Vorkommen, so scheint es, daß Porphyrine in der Natur sehr weit verbreitet sind. Wir finden Koproporphyrin im Pflanzenreich (so z. B. in Hefe), aber auch im Fleisch, vor allem in den Muskeln; Kämmerer's Porphyrin im Blut aus dem es durch Fäulnisprozesse gewonnen werden kann. Allerdings wurde bei diesem Versuch auch Koproporphyrin nachgewiesen. Nach Waschung der roten Blutkörperchen in physiologischer Kochsalzlösung jedoch konnte auch spektroskopisch nur

Kämmerers Porphyrin nachgewiesen werden, sodaß man annimmt, daß im Blut nur ein Porphyrin enthalten ist. Als weiteres Porphyrin kennen wir Uroporphyrin, dessen Kupfersalz das Turacin, den Farbstoff der Schwungfedern der Turaci bildet, wie von Church bezw. Fischer und Hilger bewiesen wurde. Hämatoporphyrin zeigt in ätherischer Lösung dasselbe Spektrum wie Koproporphyrin, geht aber durch Fäulnis leicht in das bereits erwähnte Kämmerer's Porphyrin über, das sich spektroskopisch leicht von Koproporphyrin unterscheiden läßt. Protoporphyrin sehen wir bei direkter Abspaltung von Eisen aus dem Blutfarbstoff entstehen. Hier wäre noch zu erwähnen, das Phylloerythrin, das wahrscheinlich aufgefaßt werden muß als ein Porphyrin und zwar ein biologisches Chlorophyllporphyrin, das ohne brutalen Abbau von Chlorophyll entstanden ist.

Was das uns am meist interessierende Porphyrin, das Koproporphyrin, betrifft, so haben wir bereits erwähnt, daß es im Pflanzenreich vorkommt und hier wieder besonders in der Hefe festgestellt worden ist. Dabei fand sich in frischer Hefe nur eine verhältnismäßig geringe Menge, wobei die Ausbeute aus Winter- und Sommerhefe insofern einen Unterschied aufwies, als aus der Sommerhefe eine bedeutend größere Menge Porphyrin gewonnen werden konnte. Größere Mengen von Porphyrin konnten dargestellt werden, wenn Hefe der Fäulnis unterworfen wurde. Eine weitere Möglichkeit, Porphyrin in größerer Menge aus der Hefe zu gewinnen, besteht in dem Autolyseverfahren nach Staiger. Auf diese Weise ist es möglich, Koproporphyrin in Kristallform zu erhalten und somit kristallographisch zu bestimmen. Die primäre Synthese von Koproporphyrin konnte bei drei verschiednen Hefepilzarten einwandfrei festgestellt werden.

Diese Feststellung verdient besonderes Interesse, da sie die Auffassung der Entwicklung des Blattfarbstoffes zum Blutfarbstoff stützt und man auf diese Weise das Porphyrin als ein Zwischenglied in der Entwicklung vom Blattfarbstoff zum Blutfarbstoff und als die entwicklungsgeschichtlich älteste Form des Blutfarbstoffs betrachten kann.

Wir sprachen ferner bereits davon, daß Koproporphyrin im Fleisch und zwar besonders in den Muskeln vorzufinden ist. Es wurden daher von Hans Fischer systematische Untersuchungen verschiedener Organe auf Koproporphyrin angestellt und nachgewiesen, daß Porphyrine in den Organen direkt nicht festgestellt werden konnten, wohl aber stets nach Aufschluß durch Fäulnis beobachtet werden können. So wurden Kalbsleber, Kalbs-

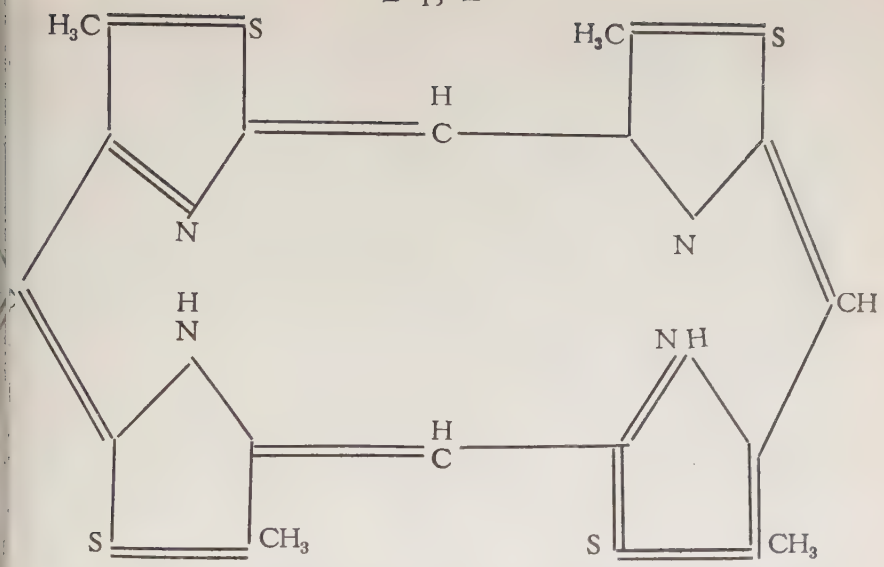
herz, Rindfleisch, Kalbfleisch, menschliches Fleisch und Organe wie Milz, Lunge, Herz und Uterus mit positivem Erfolg untersucht. Dabei konnte neben Koproporphyrin noch Kämmerer's Porphyrin nachgewiesen werden. In der Rückenmuskulatur konnte, nachdem das Blut durch sorgfältiges Auswaschen entfernt worden war, nur Koproporphyrin nachgewiesen werden.

Man könnte nun sagen, daß das Porphyrin bei den Fäulnisversuchen aus Bakterien stammt oder aber durch deren Tätigkeit erzeugt wird. Dem steht aber gegenüber, daß bei einzelnen Fäulnisversuchen, z. B. von roten Blutkörperchen, kein Koproporphyrin in Erscheinung trat, sondern nur Kämmerer's Porphyrin. Hier wären auch die Versuche von Hoagland anzuführen, der bei aseptischen Autolyseversuchen von Fleischstükken, die in verschlossenen Schalen bebrütet wurden, im Spektroskop Porphyrin nachweisen konnte. Der Autor nimmt an, daß sich im gestreiften Muskel Enzyme finden, die unter anäroben Verhältnissen Oxyhämoglobin rasch in Porphyrin umwandeln können. Fischer und Schneller halten es für das Wahrscheinlichste, daß der Farbstoff der Muskeln aus einem Gemisch von Hämoglobin und Myohämoglobin besteht und daß das Koproporphyrin aus dem letzteren stammt und durch Hydrolyse durch die Muskelmilchsäure entsteht.

Da wir, wie aus obigem hervorgeht, Koproporphyrin in Nahrungsmitteln und vor allem im Fleisch vorfinden, finden wir es natürlich auch in den Ausscheidungsprodukten, in Kot und Harn, naturgemäß bei Vegetariern in geringerer Menge, als primäres Stoffwechselprodukt. Die hier vorgefundenen Mengen sind allerdings so gering, daß sie nur spektroskopisch nachgewiesen werden können.

Unter pathologischen Verhältnissen wird es bei der sogen. Porphyrinurie in großen Mengen abgeschieden. Mit dieser Krankheit behaftete Individuen sind zumeist überempfindlich gegen Licht und es ist möglich durch Verimpfung, z. B. bei weißen Mäusen dieselben Erscheinungen hervorzurufen, ja diese sogar durch Belichtung zu töten. Es wäre somit die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß die verschiedene Lichtempfindlichkeit der einzelnen Menschen durch Porphyrine bedingt ist. Bestimmte Angaben über die Funktion der Porphyrine bezw. des Koproporphyrins lassen sich nicht machen.

In chemischer Hinsicht ist das Koproporphyrin anzusehen als ein Tetramethyl-Tetrapropionsäureporphyrin. Es sind dabei theoretisch vier Koproporphyrine denkbar. In der angegebenen Formel, deren Konstitution durch die Fischer'sche Synthese bekannt wurde, ist die Propionsäure CH_2 CH_2 COOH mit S bezeichnet.



(Fischer, Platz u. Morgenrot)

Es sei hier des Raumes wegen nur die eine Formel angegeben und zwar die erste Stellungsmöglichkeit, die wir kurz mit 1. bezeichnen wollen, also die Stellung, bei der Methyl und Propionsäure gleichmäßig wechseln. In II. stehen Methylgruppe und Propionreste paarig in Nachbarstellung gleichmäßig auf dem Porphyrinkern. III. ist eine Kombination von I. und II. je zur Hälfte. IV. ist II ähnlich gebaut, nur haben zwei Methylgruppen mit 2 Propionresten den Platz getauscht.

An dieser Stelle seien auch die Spektren (Absorptionsspektren) des Koproporphyrins erwähnt. Die Zahlen I, II, III und IV bedeuten die betreffenden Linien des Spektrums, die arabischen Zahlen bedeuten die Lage dieser Linien im Spektroskop.

Koproporphyrinspektrum (nach Fischer) in 25%iger Salzsäure:

I	II	III	IV
593,9	574,6	550,9	432,0

in $^1/_{10}$ norm. Natronlauge

I	II	III	IV
617,5	568,3	538,5	503,9

Schumm gibt als Spektrum in Salzsäurelösung für
I 593,0 und für III 550,0 an.

Wir sagten bereits an früherer Stelle, daß der Versuch, den fluoreszierenden Stoff aus der Salzsäurelösung nach vorheriger Neutralisation auszuschütteln, mißlang. Die weiteren Versuche wurden

daher mit anderen Lösungsmitteln angestellt (Schwefel-, Salpeter-, Essigsäure und Eisessig), wobei sich Eisessig am besten bewährte.

Der Zahnstein wurde feinstens pulverisiert und mit Eisessig zusammen mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt. Es zeigte sich ein allmähliches Geringerwerden der Fluoreszenz des Zahnsteinpulvers und demgemäß ein immer stärker werdendes Leuchten der Eisessiglösung. Nachdem an dem Pulver keine Fluoreszenz mehr festgestellt werden konnte, wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach mehrmaligem Waschen des Äthers wurde zu diesem 25%ige Salzsäure zugegeben und wieder kräftig ausgeschüttelt. Dabei ging die ganze Fluoreszenz auf die Salzsäure über, die nun in einem kräftigen Rot aufleuchtete.

Nachdem auf diese Weise relativ große Mengen von Zahnstein verarbeitet worden waren, konnte diese Salzsäurelösung soweit angereichert werden, daß auch bei Betrachtung in gewöhnlichem Licht eine leicht karminrote Farbe zu sehen war. Es waren dazu wie oben berichtet, verhältnismäßig große Mengen von Zahnstein nötig. Dies erklärt sich daraus, daß sich bereits ungeheuer kleine Mengen von Porphyrin durch Fluoreszenz bemerkbar machen. Die Empfindlichkeit dieses Fluoreszenzphänomens ist so groß, daß bereits $^{5}/_{1000}$ Milligramm Porphyrin in 100 ccm Wasser gelöst auf diese Weise leicht nachgewiesen werden können.

Es war jetzt, wie oben gesagt, eine Lösung hergestellt, die der spektroskopischen Betrachtung zugänglich war. Bei Vergleich mit der bereits früher beschriebenen Lösung von Koproporphyrin in Salzsäure konnte volle Übereinstimmung der Absorptionslinien festgestellt, und damit der Schluß gezogen werden, daß das rote Leuchten des Zahnsteins durch Koproporphyrin hervorgerufen wird.

Die Untersuchung hatte die Aufklärung des roten Leuchtens des Zahnsteins im U.V. Licht zum Ziel. Zusammenfassend können wir nun sagen, daß diese Fluoreszenzerscheinung durch Koproporphyrin hervorgerufen wird. Es bliebe nun noch die Frage offen, wodurch und auf welche Weise dieser Stoff in den Zahnstein gelangt.

Hier wäre wieder die Abhandlung von A.A. Hymans van den Bergh und A.I. Hyman in der Deutschen Medizinischen Wochenschrift zu erwähnen. Hymans glaubt, daß das Porphyrin durch Nahrungsaufnahme in den Zahnstein kommt. Er gibt an, daß Porphyrin schon früher von Fischer in der Kuhmilch nachgewiesen worden sei und daß in einem Gemisch von Milch und Brot, das längere Zeit im Termostaten aufgestellt ist, viel größere Mengen von Porphyrin vorzufinden sind, als dem Gehalt der Milch allein entspricht. Er glaubt daraus schließen zu können, daß das Brot und die Milch des Frühstücks als Hauptlieferanten für

das Porphyrin des Zahnsteins anzusehen seien. Was die Hefe betrifft, so glaubt Hymans, daß auch ihr eine bestimmte Bedeutung zukommen könnte. Größerer Wert dürfte ihr nach seiner Ansicht nicht beizumessen sein, da „Hefezellen in Brot nur in geringem Maße angetroffen werden." Ebenso hat Keilin das Vorhandensein von Cytochrom in fast allen Zellen des Pflanzen- und Tierreichs nachgewiesen und es ist bekannt, daß aus diesem Cytochrom leicht Porphyrin entstehen kann. Ob diese Umsetzungen in der Mundhöhle zustande kommen, und wodurch sie hervorgerufen werden, konnte nicht erforscht werden. Es liegt jedoch die Annahme nahe, daß dafür der Leptothrix in Frage kommt. Da aber von diesem bis jetzt noch keine künstliche Reinkultur dargestellt werden konnte, dürfte es schwer sein, diese Frage zu lösen.

Auch ich habe zunächst dieser Theorie zugeneigt und glaube auch heute noch, daß die Nahrungsmittel mit ein unterstützendes Moment für die Porphyrinbildung darstellen. Es wäre dabei vor allem auch noch an das Porphyrin aus Fleischspeisen zu denken; denn es ist leicht einzusehen, daß in schlecht gepflegten Zahnreihen, sowie in den Zwischenräumen, in den Schmutzdreiecken bei pervers stehenden Zähnen und in kariösen Höhlen Fleisch langsam in Fäulnis übergeht, was bei derartigen Patienten zumeist schon durch Foetor ex ore bemerkbar ist. Ferner wäre hiebei daran zu denken, daß die durch Mundbakterien gebildete Milchsäure Koproporphyrin durch Hydrolyse aus Myohämoglobin bilden könnten. Desgleichen dürfte auch durch Alkoholgenuß eine gesteigerte Porphyrinablagerung anzutreffen sein. Die Hauptbildungsmöglichkeit jedoch liegt nicht in der Ablagerung aus Nahrungsmitteln, wie der nachfolgend geschilderte Fall beweist.

Von einem 58jährigen Mann, der wegen Geisteskrankheit seit 1923 künstlich ernährt wird, wurde Zahnstein entnommen und auf sein Fluoreszenzvermögen geprüft. Es wurde dabei außerordentlich starkes Leuchten festgestellt. Der Zahnstein wurde nun, da der Patient in letzter Zeit flüssige Nahrung zu sich genommen hat, langsam abgeschliffen bezw. ein kleineres Stück mit dem Messer abgeschabt. Bei beiden Stücken, die mehr als grammschwere Bruchstücke darstellten, ließ sich durch die ganze Dicke gleichstarke Fluoreszenz beobachten. Weitere Versuche in dieser Richtung konnten wegen des seltenen Vorkommens solcher Patienten nicht angestellt werden.

Wir fragen uns nun, woher dieses Porphyrin stammt. Die größte Wahrscheinlichkeit liegt darin, daß wir die Hauptporphyrinquelle für die Zahnsteinablagerung im normalen Speichel zu suchen

haben, in dem mit Hilfe des Fluoreszenzphänomens schon früher Porphyrin nachgewiesen werden konnte. Vielleicht wäre hier Hefepilzen, die in der Mundhöhle vorkommen, eine größere Bedeutung beizumessen. Wie die Porphyrinausscheidung im Speichel zustande kommt, läßt sich ebenfalls leicht erklären, wenn man bedenkt, daß der Speichel mit an dem Kalkstoffwechsel des Körpers beteiligt ist und Porphyrin, wie schon erwähnt, adsorptiv durch Kalksalze festgehalten wird. Es läßt sich damit auch die geringe Menge, des im Speichel vorkommenden Porphyrins erklären, wenn man bedenkt, daß bei der physiologischen Kalkausscheidung ca. 71 bis 96% im gewöhnlichen Kot und etwa 4—30% des Kalkes im Harn ausgeschieden wird, sodaß für die Ausscheidung durch den Speichel nur noch ein sehr geringer Prozentsatz übrig bleibt.

Zusammenfassung:

Durch die Versuche, bei denen der Zahnstein auf 80^0 und 120^0 erhitzt wurde, konnte festgestellt werden, daß das rote Leuchten des Zahnsteins durch lebende Mikroorganismen nicht hervorgerufen werden kann. Dasselbe wurde auch durch den Versuch, bei dem Zahnstein über mehrere Tage in 40%ig. Alkohol gelegt wurde, bestätigt. Um den Beweis führen zu können, daß auch Zellhüllen das Leuchten nicht verursachen, wurden Kulturen angelegt, die ebenfalls keine Fluoreszenzerscheinungen zeigten, womit mit Sicherheit anzunehmen ist, daß weder lebende Bakterien noch deren Leiber das rote Leuchten des Zahnsteines verursachen.

Nachdem es gelungen war den fluoreszierenden Stoff in Lösung zu bringen, konnte bei spektroskopischer Betrachtung Porphyrin und zwar Koproporphyrin festgestellt werden.

Bei der Erwägung, auf welche Weise das Porphyrin in den Zahnstein kommt, konnte durch den oben geschilderten Fall erwiesen werden, daß das Porphyrin nicht aus den Nahrungsmitteln stammt, sondern, daß die Porphyrinquelle für den Zahnstein wahrscheinlich im Speichel zu suchen ist.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Privatdozenten Oberarzt Dr. Dietel für die freundliche Übernahme des Referates bestens danken. Ganz besonders ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Greve für die liebenswürdige Anregung und die Unterstützung, die er mit in Rat und Tat angedeihen ließ, bestens

zu danken. Desgleichen danke ich Herrn Geheimrat Dr. Hans Fischer, München, für das mir zu Vergleichszwecken überlassene Porphyrin. Ferner danke ich den Herren Professoren Dr. Scheibe und Dr. von Angerer, sowie Herrn Privatdozenten Dr. Scholder für die Förderung, die sie meiner Arbeit in ihren Instituten angedeihen ließen.

Schriftennachweis.

Bommer, Sigwald, Hautuntersuchungen im gefilterten Quarzlicht (Dermat. Wochenschr. 1926).

Fischer, Hans, Mitteilung zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine (Hoppe-Seyler s. Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 132, 138 und 154.

Fischer, Hans und Hilmer, H., Koproporphyrin Synthese und ihre Beeinflussung Nr. 4 (Hoppe-Seyler s. Zeitschrift f. phys. Chemie. Bd. 153).

Fischer, Hans, und Fink, Hermann, Koproporphyrin Synthese und ihre Beeinflußung Nr. 2 (Hoppe Seyler s. Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 144).

Fischer, Hans und Andersag, Synthese des Kopro- und Isokoprophorphyrins (Justus Liebigs Analen der Chemie, Bd. 450).

Heim, Ad., Untersuchungen der im Woodlicht rot leuchtenden Zähne (Zahnärztl. Rundsch. 1930).

Hyman van den Bergh, und A. J. Hyman, Studien über Porphyrine (Deutsche Med. Wochenschr. 1928, Bd. 11).

Kranz, O., Betrachtungen über Zahnstein (Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde).

Langecker, H., Zur Fluoreszenzbeobachtung bei den Porphyrinen (Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 115).

Miller, W. D., Lehrbuch der konservierenden Zahnheilkunde.

Meyerhofer, Lehrbuch der Zahnheilkunde.

Noak und Kießling, Zur Kenntnis der Chlorophyllbildung (Zeitschr. d. angew. Chem. 1931).

Pfeiffer, H., Allg. Experimentelle Pathologie.

Port-Euler, Lehrbuch der Zahnheilkunde.

Schumm, Mitteilungen über Porphyrine (Hoppe-Seyler s. Zeitschrift f. phys. Chem. Bd. 126).

Lebenslauf.

Ich, Josef Sack, bin am 26. November 1904 zu Deggen-
orf in Niederbayern, als Sohn des Rechnungsrats Josef Sack
nd seiner Gattin Franziska, geb. Huller, geboren. Ich besuchte
e Volks- und Realschule in Kaufbeuren und erlangte an der
berrealschule III in München das Zeugnis der Reife. Die er-
en 2 Semester oblag ich dem Studium des Bauwesens an der Tech-
schen Hochschule in München. Nach diesen 2 Semestern studierte
h Rechtswissenschaft an den Universitäten München, Rostock
nd Berlin, um dann in meinem 7. Semester zum Studium der
ahnmedizin an der Universität Erlangen überzugehen. Dortselbst
hielt ich im W. S. 1930/31 die Approbation als Zahnarzt.